

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-043587

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08K 3/08

C09J 11/04

C09J163/00

H01B 1/22

(21)Application number : 09-323205

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1997

(72)Inventor : SAKAMOTO YUJI

(30)Priority

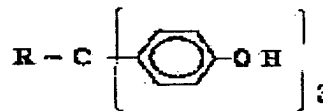
Priority number : 08320554 Priority date : 29.11.1996 Priority country : JP

(54) THERMALLY CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paste for adhesion of semiconductors that has low stress, excellent adhesion and thermal conductivity.

SOLUTION: This thermally conductive paste comprises (A) an epoxy resin that is liquid at room temperature and bears 2 or more epoxy groups in one molecule, (B) a reactive diluent that has a viscosity of ≥ 100 cps at room temperature and bears epoxy groups, (C) a crystalline phenolic compound represented by the formula (R is H or a 1-5C alkyl) and (D) silver powder. In this composition, the silver powder amounts to 70-90 wt.% based on the whole paste and ≥ 30 wt.% of the whole powdery silver is atomized flake powdery having the longitudinal length distribution ranging from 10 μm to 50 μm and the perpendicular thickness distribution from 1 μm to 5 μm . The paste is prepared by previously melt-mixing the component C with the components A and B or mixing the component C with the component B, and then, with the component (D) or the components (D) and (A), respectively.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3283455

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43587

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
C 0 9 J 11/04		C 0 9 J 11/04	
163/00		163/00	
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	Z
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-323205

(22) 出願日 平成9年(1997)11月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-320554

(32) 優先日 平8(1996)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 坂本 有史

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

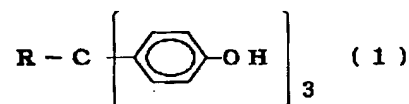
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱伝導性ペースト

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低応力性、接着性及び熱伝導性に優れた半導体接着用ペーストを提供する。

【解決手段】 (A) 常温で液状であり且つエポキシ基を1分子中に2ヶ以上有するエポキシ樹脂、(B) 常温での粘度が100センチポイズ以下でありエポキシ基を有する反応性希釈剤、(C) 式(1)で示される常温で結晶のフェノール性化合物、及び(D) 銀粉を含有する熱伝導性ペーストにおいて、(D) の銀粉が全ペースト中の70重量%から90重量%であり、且つ長手方向の長さの分布が10ミクロン以上50ミクロン以下、且つ厚みの分布が1ミクロン以上5ミクロン以下のフレーク状アトマイズ銀粉が全銀粉中30重量%以上含むことを特徴とする熱伝導性ペーストであって、更に該ペーストの製造方法が、あらかじめ成分(C)を、(A)及び(B)、又は(B)と熔融混合し、更に(D)又は(D)及び(A)を混練することを特徴とする熱伝導性ペースト。

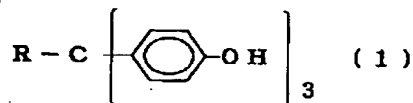


(式中、Rは水素又は炭素数1～5のアルキル基)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 常温で液状であり且つエポキシ基を 1 分子中に 2 ケ以上有するエポキシ樹脂、(B) 常温での粘度が 100 センチポイズ以下でありエポキシ基を有する反応性希釈剤、(C) 式 (1) で示される常温で結晶のフェノール性化合物、及び (D) 銀粉を含有する熱伝導性ペーストにおいて、(D) の銀粉が全ペースト中の 70 重量%から 90 重量%であり、且つ長手方向の長さの分布が 10 ミクロン以上 50 ミクロン以下、且つ厚みの分布が 1 ミクロン以上 5 ミクロン以下のフレーク状アトマイズ銀粉が全銀粉中 30 重量%以上含むことを特徴とする熱伝導性ペーストであって、更に該ペーストの製造方法が、あらかじめ成分 (C) を、(A) 及び (B)、又は (B) と溶融混合し、更に (D) 又は (D) 及び (A) を混練することを特徴とする熱伝導性ペースト。

【化 1】



(式中、R は水素又は炭素数 1～5 のアルキル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低応力性、接着性及び熱伝導性に優れた半導体接着用ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年半導体チップの大型化、パッケージの薄型化に伴い周辺材料である樹脂材料に対する信頼性の要求は年々厳しいものとなってきている。その中でリードフレームに半導体チップを接着するペーストの特性がパッケージの信頼性を高める要因として重要視されてきている。パッケージの信頼性で特に重要なものとして、実装時の熱ストレスに対する耐半田クラック性がある。この特性を向上させるためには半導体封止材料と同様にペーストにも低応力性、低吸水性、高接着性が要求される。これらの特性を満足する方法として特開平 07-179833 号に開示された液状エポキシ樹脂、一分子当たり 3 つのフェノール性水酸基を有する化合物、及び銀粉の組み合わせは前記特性を満足する材料である事が見いだされている。しかし最近半導体の動作時の発熱が高くなり発熱を放散させるためペースト材にも高い熱伝導性が要求されてきており、前記発明のペーストの熱伝導性を向上させるためには銀粉を高充填しなければならずこれに伴うペースト粘度の増大によってペースト塗布時の作業性の低下を招き改良しなければならなかった。又、前記フェノール性水酸基を有する化合物は高融点の結晶であり、ペースト中では固形のまま分散されており、硬化後も部分的に未反応成分として残ることがわ

かり、これは硬化温度を該化合物の融点を越えても残存することが判明した。熱伝導はこのような断熱層が存在すると低下することが推定されるためこの問題に関して改良が必要であった。

【0003】

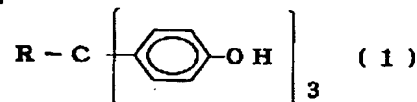
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記発明の特性を生かし且つ高い熱伝導性を有するペーストを見いだすべく鋭意検討した結果完成させるに至ったものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、(A) 常温で液状であり且つエポキシ基を 1 分子中に 2 ケ以上有するエポキシ樹脂、(B) 常温での粘度が 100 センチポイズ以下でありエポキシ基を有する反応性希釈剤、(C) 式 (1) で示される常温で結晶のフェノール性化合物、及び (D) 銀粉を含有する熱伝導性ペーストにおいて、(D) の銀粉が全ペースト中の 70 重量%から 90 重量%であり、且つ長手方向の長さの分布が 10 ミクロン以上 50 ミクロン以下、且つ厚みの分布が 1 ミクロン以上 5 ミクロン以下のフレーク状アトマイズ銀粉が全銀粉中 30 重量%以上含むことを特徴とする熱伝導性ペーストであって、更に該ペーストの製造方法が、あらかじめ成分 (C) を、(A) 及び (B)、又は (B) と溶融混合し、更に (D) 又は (D) 及び (A) を混練することを特徴とする熱伝導性ペーストである。

【0005】

【化 1】



(式中、R は水素又は炭素数 1～5 のアルキル基)

【0006】本発明に用いられるエポキシ樹脂は液状である事が必要である。常温で固形の場合は液状化するために溶剤や反応性希釈剤を大量に必要とし硬化物の特性低下(接着性、熱伝導性等)をおこすので好ましくない。ただし、液状の樹脂と混合し液状化したものはこの限りではない。その例としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとの反応で得られるジグリシジルエーテルで常温で液状のもの、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジェンオキシド、アリサイクリックジエポキシドーアジペイトのような脂環式エポキシ等が挙げられる。

【0007】次に、反応性希釈剤としては希釈性を効果的にするため常温での粘度が 100 センチポイズ以下であることが必要である。これより大きいと希釈効果が少なくなる。粘度測定法は例えばウベローデ粘度計等がある。その例としては、スチレンオキサイド、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテ

ル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは、単独でも混合しても差し支えない。

【0008】次に、本発明に用いる式(1)に示される常温で結晶性である化合物のその添加量は全ペースト中に0.1から20重量%含まれる。0.1より少ないと低応力性、低吸水性が望めなく、20重量%を越えるとペーストの粘度増加、フェノール性水酸基が硬化後も残存し吸水特性の特性低下を招くので好ましくない。又、ペーストの特性を失わない範囲で他の硬化剤を添加することもできる。他の硬化剤の例としてはヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物等の酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂等のポリフェノール類、及びイミダゾール、ジシアンジアミド等のアミン系化合物等が挙げられる。

【0009】本発明に用いる銀粉の30重量%以上は長手方向の長さが10ミクロン以上50ミクロン以下、且つ厚みが1ミクロン以上5ミクロン以下のフレーク状アトマイズ銀粉である。長手方向の長さが50ミクロンより大きいとペーストの塗布作業性、特にディスペンス時のニードル詰まりをおこし、10ミクロンより小さいと熱伝導性が向上されない。一方、厚み方向に関しては5ミクロンより大きいと先に述べた塗布作業性に支障をきたし、1ミクロンより小さいと熱伝導性向上に期待できない。このような形状の銀粉の製造方法は溶融銀を高圧噴射で粗粒粉を作りボールミル等でフレーク状に加工し得られるアトマイズ銀粉である。一般に半導体用ペーストに用いられる銀粉は例えば硝酸銀を化学的に還元して得られる粗粒粉をボールミル等でフレーク状に加工した還元粉であり一般により微細なフレークが得られるが本発明のような銀粉をペーストを得られることは困難である。該銀粉の添加量は全銀粉中30重量%以上含むことが必要である30%を下回ると熱伝導性に効果を示さない。尚、他の銀粉としてはを特に形状に関し制限はないが好ましくは前記銀粉に比べ粒度分布においてより小さいものが好ましい。全銀粉の添加量は全ペースト当たり70重量%以上90重量%であることが必要である70%より少ないと高い熱伝導率は得られず、90%より高充填であるとペースト粘度が高すぎ現実的ではない。全ペースト中に占める(A)(B)成分の割合は、他の成分の残余である。また、成分(A)(B)の比(A)/(B)は80/20から50/50で有ることが好ましい。80/20より高くなるとペースト粘度が高すぎ、作業性に支障をきたす。50/50より下回ると反応性希釈剤の硬化中に揮発する量が増え、リードフレーム、チップ表面等に汚染しモールド樹脂成形後の界面剥離の原因となる。

【0010】本発明ではより高い熱伝導を得るため前述した式(1)で示されるフェノール性水酸基を有する化合物の硬化後も部分的に未反応成分として残る問題に関してはエポキシ樹脂、反応性希釈剤、式(1)で示される化合物又は反応性希釈剤と式(1)で示される化合物とをあらかじめ溶融混合し、必要により添加剤(硬化促進剤、消泡剤、カップリング剤等)と銀粉を混合しロール混練等で混練する。溶融混合の条件としては200℃以下の条件で溶融させる事が好ましい。200℃を越えると部分的にエポキシ基とフェノール基の反応がかなり進み粘度の増加が好ましくない。このように一旦溶融混合により溶解させるとペーストの冷凍保存中でさえ硬化剤すなわち式(1)の化合物が析出することもなくなる。こうして溶解させたものを用いてペーストを製造すると硬化後でも未反応物の固まりは完全に消失し、熱伝導性は飛躍的に向上する。本発明によると、特定の形状の銀粉を添加することにより熱伝導の方向性が少なくなり従来のフレーク状銀粉に比べ熱伝導が向上する。また、あらかじめ硬化剤すなわち式(1)の化合物を溶解させることにより硬化後の未反応物がなくなり熱伝導は更に向上する。結果として、式(1)で示される硬化剤の特性を維持し且つ熱伝導性の優れた半導体接着用ペーストを得ることができる。

【0011】

【実施例】本発明を実施例で具体的に説明する。

溶融混合物1

ビスフェノールAエポキシ樹脂(エポキシ当量180、常温で液状、以下エポキシ樹脂Aとする)、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル(常温での粘度はウベロデ粘度計で16センチポイズ、以下BPGEとする)、1,1,1-トリス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン(以下THPEとする)を表1の仕込みに従って秤量フラスコにて170℃に加温し攪拌混合し1時間後完全にTHPEが溶解した混合物が得られた。以下溶融混合物1とする

溶融混合物2

エポキシ樹脂A、BPGE、THPE、他の硬化剤としてビスフェノールFを表1の仕込みに従って溶融混合物1と同様の条件で均一な混合物を得た。以下溶融混合物2とする

溶融混合物3

BPGE、THPE及びビスフェノールFを表1の仕込みに従って溶融混合物1と同様の条件で均一な混合物を得た。以下溶融混合物3とする

【0012】

【表1】

表 1

表 中の数値は重量部を示す

	溶融混合物 1	溶融混合物 2	溶融混合物 3
エポキシ樹脂 A	65	65	
B P G E	35	35	35
T H P E	20	10	10
ビスフェノール F		10	10

【0013】実施例1～5

前記溶融混合物1～3に加えて、使用する銀粉を長手方向が10ミクロン以上40ミクロン以下、厚みが2ミクロン以上5ミクロン以下の分布を有するアトマイズ銀粉（以下銀粉Aとする）、長手方向が1ミクロン以上30ミクロン以下、厚み方向が2ミクロン以下の分布を有する還元銀粉（以下銀粉Bとする）、長手方向が1ミクロン以上30ミクロン以下、厚み方向が1ミクロン以下の分布を有する還元銀粉（以下銀粉Cとする）とし、その他の添加剤としては、硬化剤としてジシアンジアミド、硬化促進剤として2-フェニル-4-メチルイミダゾール（2P4MI）、カップリング剤としてエポキシシラン（γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン）を、表2の処方に従って配合し、3本ロールで混練しペーストを得た。このペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後、以下の方法により各種性能を評価した。評価結果を表2及び表3に示す。

【0014】熱伝導率：厚み約1mmの厚みの試験片を作成し、レーザーフラッシュ法で熱拡散係数を求め、示差*

表 2

* 走査熱量測定法（DSC法）で比熱を求め、アルキメデス法により密度を求め、3つのデータの積により熱伝導率を計算した。

接着強度1：これらのペーストを用い銀めっき付銅フレームに2×2mm角のシリコンチップを175℃、60分で硬化接着させ、常温、250℃における熱時接着力（剪断強度）をプッシュプルゲージで測定した。

接着強度2：これらのペーストを用い銀めっき付銅フレームに9×9mm角のシリコンチップを175℃、60分で硬化接着させ、250℃における引き剥がし方向の接着力（ピール強度）をプッシュプルゲージで測定した。

反り：これらのペーストを用い、15×6×0.3mm（厚さ）のシリコンチップを厚さ200μmの銀めっき付銅フレームに175℃、60分で硬化接着させ、低応力性の尺度としてチップの長手方向を表面粗さ計を用いて上下方向の変位の最大値を求めた。

【0015】

【表2】

組成中の数値は重量部を示す

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組 成	溶融混合物 1	120			120	120
	溶融混合物 2		120			
	溶融混合物 3			55		
	エポキシ樹脂 A			65		
	ジシアンジアミド	1	1	1	1	1
	2P4MI	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	カップリング剤*	1	1	1	1	1
	銀粉 A	360	360	360	420	420
	銀粉 B	120	120	120	60	
	銀粉 C					60
特 性	接着強度 1（常温）	gf/chip	5600	5100	5300	5500
	接着強度 1（250℃）	gf/chip	1250	1050	1200	1300
	接着強度 2（250℃）	gf/chip	480	420	450	490
	反り	μm	70	65	80	62
	熱伝導率	w/m·K	2.9	2.7	2.8	3.2

* カップリング剤：γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン

【0016】

【表3】

表 3

組成中の数値は重量部を示す

		単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成	熔融混合物 1		120	120	120		
	エポキシ樹脂 A					65	65
	B P G E					35	35
	T H P E					20	10
	フェノール樹脂						10
	ジシアンジアミド		1	1	1	1	1
	2 P 4 M I		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	7-チモロソルブアセート		5	5	5	5	5
	カップリング剤*		1	1	1	1	1
	銀粉 A				60	360	360
	銀粉 B		480		420	120	120
	銀粉 C			480			
特性	接着強度 1 (常温)	gf/chip	5800	5300	5700	5400	5600
	接着強度 1 (250℃)	gf/chip	1150	1250	1250	1050	1350
	接着強度 2 (250℃)	gf/chip	460	480	480	430	300
	反り	μm	70	72	75	70	110
	熱伝導率	w/m·K	2.0	1.8	2.2	1.8	2.1

* カップリング剤：γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン

【0017】以上表 2、3 に示したように、本発明の銀粉、及び製造方法の組み合わせにより実施例ではいずれも高い熱伝導率を示し且つ熱時接着力、低応力性（反り）を維持している。一方、比較例では銀粉の組み合わせだけ、又は熔融混合物だけでは熱伝導率が十分でな

い。

【0018】

【発明の効果】本発明は、低応力性、及び熱伝導率に優れ工業的に有用な半導体接着用ペーストである。